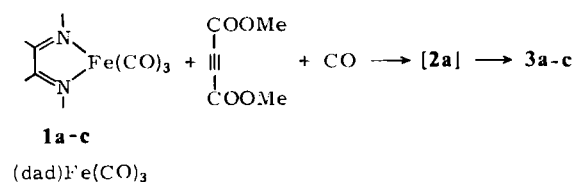


Fig. 1. 1,4-Diaza-1,3-dien(dad)-Ligandtypen und Beispiele für Substituenten.

sprechenden Eisenkomplexen beschriebene<sup>[2]</sup> unsymmetrische 6e-Koordination des dad-Systems hervor.

Die Umsetzung der Verbindungen **1a-c**, die dad-Liganden der Typen B und C enthalten (vgl. Fig. 1), mit Dimethyl-acetylendicarboxylat in Gegenwart von CO führt bei  $\leq 0^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran zu den  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen **3a-c** mit koordinierten 1,5-Dihydropyrrol-2-onen. Die für Synthesen interessanten Heterocyclen lassen sich z. B. aus **3a** durch zugesetztes dad bei erhöhter Temperatur unter Rückbildung von **1a** verdrängen (Formeln für **3a-c** siehe Fig. 4).



Die Reaktion zeigt, daß, entgegen bisherigem Wissen, C-C-Verknüpfungsreaktionen an Übergangsmetall-koodinierten dad auch dann ablaufen können, wenn die dad *ohne* Einbeziehung einer C=N- $\pi$ -Bindung ausschließlich über die n-Elektronenpaare der Stickstoffatome koordiniert sind.

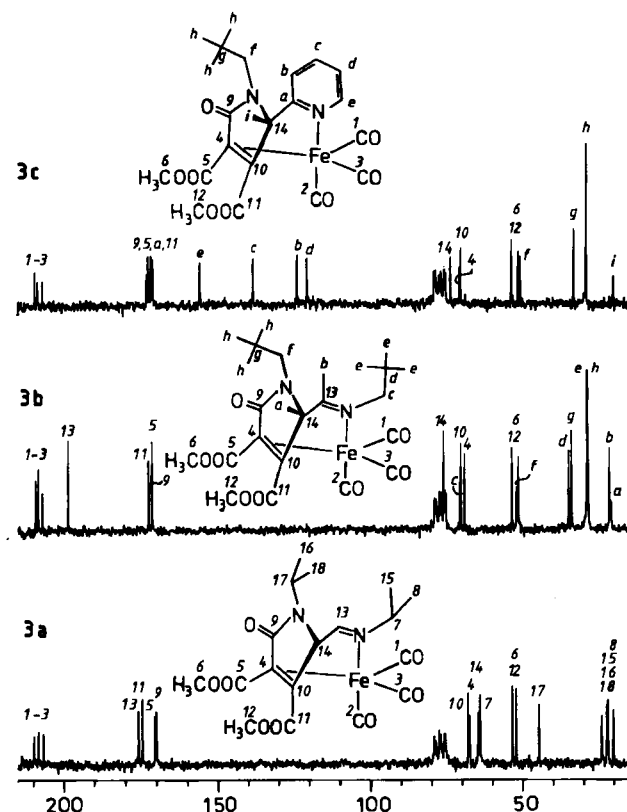


Fig. 4.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a-c** in  $\text{CDCl}_3$  (20.15 MHz, 248 K, Lösungsmittelsignale abgeschnitten). Die Zuordnungen stützen sich auf die Fernkopplungen  $^2J_{\text{C,H}}$  in den voll gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie auf die für **3a** gemessenen Relaxationszeiten  $T_1$  (vgl. Tabelle 4 im Supplement).

Tabelle 5. IR-Bandenlagen der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen in **3a-c** in  $\text{CHCl}_3$ .

| Verb.     | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] [a] |       |      |
|-----------|--|-------|------|
| <b>3a</b> | 2064,  | 2003, | 1982 |
| <b>3b</b> | 2060,  | 1998, | 1980 |
| <b>3c</b> | 2063,  | 2002, | 1983 |

[a] Kalibrierung der Bandenlagen mit  $\text{DCl}_3$ -Gas; Wellenzahlrichtigkeit besser  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Struktur von **3a** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Für **3b** und **3c** werden aus spektroskopischen (vgl. Fig. 4 und Tabelle 5) und sonstigen Eigenschaften zu **3a** analoge Strukturen abgeleitet.

Im Reaktionsablauf zeigen sich aber Unterschiede. Während **3a** durch Umlagerung einer kristallin isolierten und spektroskopisch charakterisierten, isomeren Verbindung **2a** entsteht, werden **3b** und **3c** ohne bisher nachweisbare Zwischenstufen gebildet.

Eingegangen am 9. September 1983 [Z 544]  
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1435-1450

[2] H.-W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 64.

[4] G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 151.

## Lithiumkomplexe mit pentahapto-gebundenem Cyclopentadienylliganden

Von Peter Jutzi\*, Ewald Schlüter, Carl Krüger und Siegfried Pohl

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Nach MO-Rechnungen hat Cyclopentadienyllithium  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$  eine pentagonal-pyramidale Struktur<sup>[1]</sup> und ist somit das einfachste Metallocen<sup>[1a]</sup>. Im Experiment gibt es für ein derartiges Strukturelement spektroskopische Hinweise bei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ -Lösungen in Donor-Solventien<sup>[2]</sup>, eine Isolierung und eindeutige Charakterisierung solcher Spezies ist bisher noch nicht beschrieben worden<sup>[3]</sup>.

Gibt man zu einer Lösung von Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium **1**<sup>[4]</sup> in Hexan die ein-, zwei- bzw. dreizähligen Stickstoffbasen Chinuclidin, Tetramethylethylendiamin (tmeda) bzw. Pentamethyldiethylentriamin (pmdeta), so kann man die luftempfindlichen, kristallinen 1:1-Addukte **2a-c** isolieren, die ebenfalls noch gut hexanlöslich sind und nach kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung in Benzol monomer vorliegen<sup>[5a]</sup>.

|   | Base                  | Fp [ $^\circ\text{C}$ ] |
|---|-----------------------|-------------------------|
| $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li}$ -Base | <b>2a</b> Chinuclidin | 86                      |
|   | <b>2b</b> tmeda       | 124                     |
|   | <b>2c</b> pmdeata     | 79                      |

Die Röntgen-Strukturanalysen<sup>[5b]</sup> von **2b** und **2c** zeigen, daß der Cyclopentadienylring jeweils durch  $\eta^5$ -Koordination an das Alkalimetallatom gebunden ist<sup>[6]</sup>. Die Strukturen der Komplexe **2b** und **2c** sind sehr ähnlich, da auch in **2c** nur zwei Stickstoffatome der potentiell dreizähligen Base pmdeata an das Lithiumatom koordiniert werden (Fig. 1).

[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, E. Schlüter, Priv.-Doz. Dr. S. Pohl  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1  
 Prof. Dr. C. Krüger  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

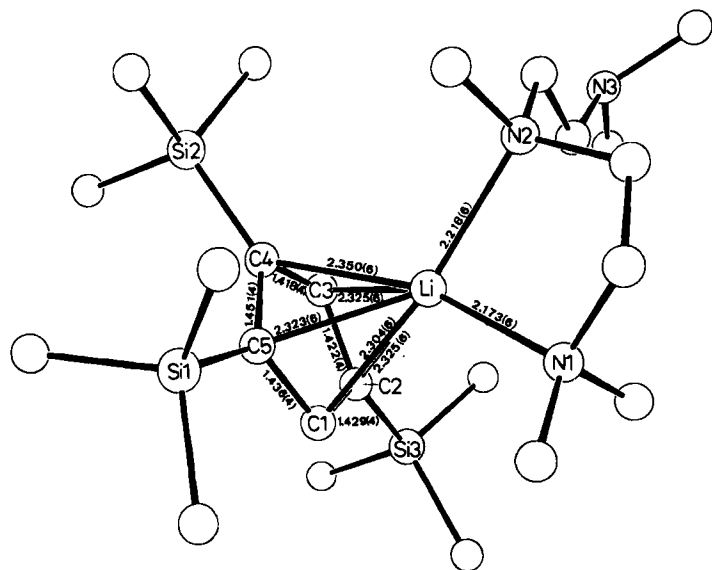


Fig. 1. Molekülstruktur der Lithiumverbindung 2c im Kristall.

Die basefreie Verbindung 1 wurde bisher nur in röntgenamorpher Form erhalten. Nach massenspektrometrischen Befunden geht 1 monomer in die Gasphase über.

Eingegangen am 19. September 1983 [Z 557]

CAS-Registry-Nummern:

2a: 87870-96-0 / 2b: 87870-97-1 / 2c: 87870-98-2.

- [1] a) S. Alexandratos, A. Streitwieser Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7959; b) E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *ibid.* 104 (1982) 4781.
- [2] R. H. Cox, H. W. Terry Jr., L. W. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3297; P. Fischer, J. Stadelhofer, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* 116 (1976) 65.
- [3] G. Stucky, *Adv. Chem. Ser.* 130 (1974) 85.
- [4] P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* 50 (1973) C 29.
- [5] a)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 2a:  $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.38$  (s, 9H) und 0.48 (s, 18H),  $\delta(\text{CH}_2\text{Chinuclidin}) = 0.9\text{--}2.2$  (m, 13H),  $\delta(\text{C}_5\text{H}_2) = 6.88$  (s, 2H); 2b:  $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.37$  (s, 9H) und 0.51 (s, 18H),  $\delta(\text{NCH}_2) = 1.44$  (s, 4H),  $\delta(\text{NCH}_3) = 1.75$  (s, 12H),  $\delta(\text{C}_5\text{H}_2) = 6.8$  (s, 2H); 2c:  $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.40$  (s, 9H) und 0.53 (s, 18H),  $\delta(\text{NCH}_2, \text{NCH}_3) = 1.91\text{--}2.19$  (m, 23H),  $\delta(\text{C}_5\text{H}_2) = 6.89$  (s, 2H). - b) Kristalldaten: 2b:  $\text{P}2_1/\text{c}$ ,  $a = 13.952(4)$ ,  $b = 32.755(9)$ ,  $c = 12.317(4)$  Å,  $\beta = 101.08^\circ$ ,  $V = 5523.9$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 0.97$  g·cm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ , 8047 Reflexe, davon beobachtet 4333 ( $I > 2\sigma(I)$ ), verfeinerte Parameter: 459,  $R = 0.108$ ,  $R_w = 0.109$ ; 2c:  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $a = 12.3897(8)$ ,  $b = 17.235(1)$ ,  $c = 14.7806(5)$  Å,  $\beta = 92.58(9)^\circ$ ,  $V = 3152.95$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 0.9708$  g·cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 14.73$  cm<sup>-1</sup> (Absorptionskorrektur,  $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54179$  Å), 6552 Reflexe, davon beobachtet 3996 ( $I > 2\sigma(I)$ ), verfeinerte Parameter: 475,  $R = 0.0542$ ,  $R_w = 0.0635$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50638, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Die Verbindung  $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Li}$ -tmeda hat eine Struktur, die der von 2b sowie 2c ähnlich ist: M. F. Lappert, A. Singh, A. H. White, persönliche Mitteilung.

## Substituentenfreie Phosphoratome als trigonal-planar koordinierte Brückenliganden\*\*

Von Heinrich Lang, Laszlo Zsolnai und Gottfried Huttner\*  
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

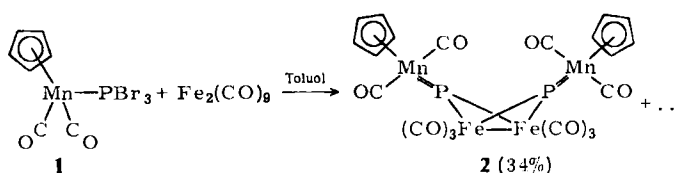
Verbindungen, in denen ein Phosphoratom an drei Übergangsmetallatome trigonal-planar gebunden ist, wur-

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, H. Lang, L. Zsolnai  
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Dr. M. Baudler und Dr. J. Hahn, Universität Köln, danken wir für  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen.

den bisher nicht beschrieben. Nachdem durch Umsetzung von Halogenarsandiyl-Komplexen mit metallorganischen Nucleophilen Komplexe mit planar dreifach verbrückenden Arsenatomen zugänglich geworden waren<sup>[1]</sup>, lag es nahe, auf ähnlichem Wege trigonal-planar verbrückende  $\mu_3$ -Phosphorliganden aufzubauen.

Als erste Verbindung mit diesem Strukturelement konnte der Komplex 2 durch reduktive Enthalogenerung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PBr}_3$  1 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erhalten werden.



2 löst sich in *n*-Pentan oder Toluol mit intensiv weinroter Farbe. Kristalle von 2 zeigen den für das chromophore System von Metallkomplexen mit trigonal-planar koordinierten Elementen der 5. Hauptgruppe charakteristischen Metallglanz<sup>[2]</sup>. Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigen die Zusammensetzung von 2. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen auf eine gehinderte Rotation um die P-Mn-Achsen schließen. Als nahezu strukturbeweisend kann das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal angesehen werden. Ein Singulett bei  $\delta = 977$  markiert die größte bisher in der  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie bekannt gewordene Tieffeldverschiebung. Nur „Phosphiniden“-Komplexe weisen ähnlich extreme Signallagen auf ( $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{P-C}_6\text{H}_5$ :  $\delta = 884$ )<sup>[9]</sup>. Ein Bindungssystem, bei dem das P-Atom in Phosphor- $\pi$ -Metall- $d\pi$ -Wechselwirkungen einbezogen ist, erhöht mit seinen aufgrund der „schwachen“  $\pi$ -Bindung tief liegenden LUMOs<sup>[7,10]</sup> offenbar den paramagnetischen Beitrag zur chemischen Verschiebung beträchtlich. Die durch den  $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert angedeutete trigonal-planare Umgebung der Phosphoratome in 2 wurde durch die Röntgen-Strukturanalyse bewiesen (Fig. 1).

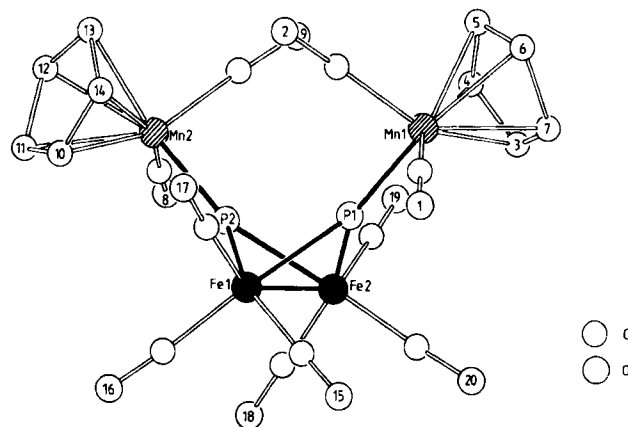


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes 2, einer Verbindung mit trigonal-planar koordinierten Phosphoratomen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50601, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der vierkernige Komplex 2 hat annähernd  $\text{C}_2$ -Symmetrie. Die beiden P-Atome liegen mit ihren drei nächsten Nachbaratomen jeweils in einer Ebene (maximale Abweichung 5.0 pm), der Winkel zwischen den Ebenen Fe1-P1-Fe2 und Fe1-P2-Fe2 beträgt  $94.1^\circ$ . Das leere p-Orbital des